

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-025566

(43)Date of publication of application : 27.01.1998

---

(51)Int.Cl. C23C 14/32

C23C 14/06

---

(21)Application number : 08-183858

(71)Applicant : YAMAGUCHI PREF GOV

(22)Date of filing : 12.07.1996

(72)Inventor : IDE YUKIO

INADA KAZUNORI

NAKAMURA TAKASHI

---

(54) FORMATION OF COMPOSITE HARD FILM EXCELLENT IN HIGH TEMPERATURE  
OXIDATION RESISTANCE BY ION PLATING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain coating excellent in high temp. oxidation resistance by generating Al vapor and Cr vapor from a generating source of Al vapor and Cr vapor arranged in a vacuum chamber, simultaneously introducing gaseous nitrogen into the vacuum chamber and forming Al-Cr-N composite hard film on a substrate.

SOLUTION: Al and Cr are melted in a crucible arranged in a vacuum chamber to generate Al vapor and Cr vapor. Otherwise, to a target of Al and Cr, sputtering or arc discharge is used to generate Al vapor and Cr vapor. The compsn. of metals in the crucible or that of the target is preferably composed of, by atom, 25 to 75% Al and 75 to 25% Cr. Gaseous nitrogen is introduced into the mixed vapor of Al and Cr to generate plasma and to form Al-Cr-N composite hard coating, on a substrate. Its heat resistance can be improved to the level of 1,000°C.

---

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-25566

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/32			C 2 3 C 14/32	Z
14/06			14/06	A

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-183858

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月12日

(71) 出願人 391016082

山口県

山口県山口市滝町1番1号

(72) 発明者 井手 幸夫

山口県山口市赤妻町13-37

(72) 発明者 稲田 和典

山口県山口市大字吉敷3745-13 (ハイム J M102号)

(72) 発明者 中村 崇

福岡県福岡市南区大池2-6-11

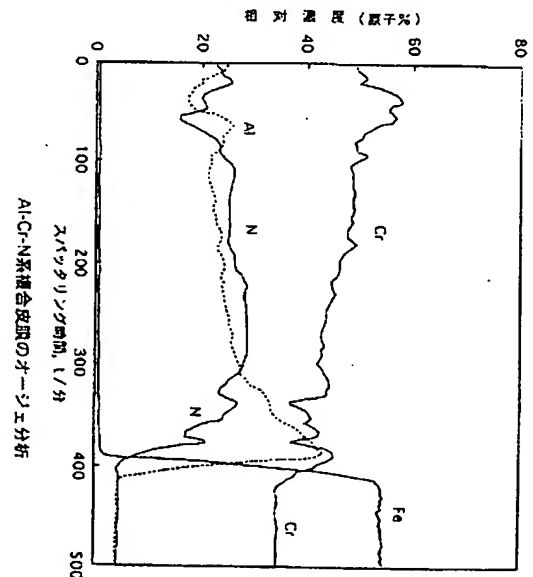
(74) 代理人 弁理士 村田 幸雄

(54) 【発明の名称】 イオンプレーティングによる耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法

(57) 【要約】

【課題】イオンプレーティングを用いて基板上に飛躍的に向上した耐高温酸化特性 (耐高温酸化温度: 1000℃程度) を有するAl-Cr-N系複合硬質皮膜を形成する。

【解決手段】真空チャンバー内に配置されたAlとCrの蒸気発生源から、AlとCrの混合蒸気を発生させ、同時に窒素ガスを真空チャンバー内に導入して、前記混合蒸気と窒素ガスとの反応生成物であるAl-Cr-N系複合硬質皮膜を基板上に形成させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空チャンバー内に配置されたAl蒸気とCr蒸気の発生源から、Al蒸気とCr蒸気を発生させ、同時に窒素ガスを真空チャンバー内に導入して、前記AlとCrの混合蒸気と窒素ガスとの反応生成物であるAl-Cr-N系複合硬質皮膜を基板上に形成させることを特徴とするイオンプレーティングによる耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法。

【請求項2】 真空チャンバー内に配置されたルツボを用いて、AlとCrを溶解し、AlとCrの混合蒸気を発生させ、同時に窒素ガスを真空チャンバー内に導入して、前記混合蒸気と窒素ガスとの反応生成物であるAl-Cr-N系複合硬質皮膜を基板上に形成させることを特徴とするイオンプレーティングによる耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法。

【請求項3】 真空チャンバー内に配置されたAlとCrのターゲットにスパッタリング又はアーク放電を用いてAlとCrの混合蒸気を発生させ、同時に窒素ガスを真空チャンバー内に導入して、前記混合蒸気と窒素ガスとの反応生成物であるAl-Cr-N系複合硬質皮膜を基板上に形成させることを特徴とするイオンプレーティングによる耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法。

【請求項4】 ルツボ内の金属又はターゲットが、Al 25～75原子%、Cr 75～25原子%からなるものであることを特徴とする請求項2又は3に記載のイオンプレーティングによる耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本願発明は、イオンプレーティングを用いて基板上に耐高温酸化特性を飛躍的に向上させたAl-Cr-N系複合硬質皮膜を形成する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、イオンプレーティングをはじめとしたPVD法を用いて、基板上に高付加価値な皮膜を形成する技術の開発が盛んに試みられている。そして、イオンプレーティングで最も応用が進んでいるTiN皮膜は、従来にはない優れた耐摩耗性や装飾性を有していることから、工具、金型、眼鏡や時計のフレーム等に多く適用されている。しかしながら、TiN皮膜は約500℃以上になると酸化がはじまるため、高温にさらされる機械部品、工具、金型等への適用は不可能である。そこで改善技術として現在ではTiNにAlを添加することで、その耐酸化特性を向上させることが一般的に行われている。しかしながら、この改善技術では耐熱温度はせいぜい800℃までが限界であり、それ以上の高温における耐酸化特性の向上技術は存在しないのが現状である。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】 本願発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を進めた結果、イオンプレーティングを用いて基板上に、従来に比して耐高温酸化特性を飛躍的に向上した複合硬質皮膜を形成させることに成功し、本願発明をなすに至った。

【0004】 すなわち本願発明は下記構成の複合硬質皮膜の形成法である。

(1) 真空チャンバー内に配置されたAl蒸気とCr蒸気の発生源から、Al蒸気とCr蒸気を発生させ、同時に窒素ガスを真空チャンバー内に導入して、前記AlとCrの混合蒸気と窒素ガスとの反応生成物であるAl-Cr-N系複合硬質皮膜を基板上に形成させることを特徴とするイオンプレーティングによる耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法。

(2) 真空チャンバー内に配置されたルツボを用いて、AlとCrを溶解し、AlとCrの混合蒸気を発生させ、同時に窒素ガスを真空チャンバー内に導入して、前記混合蒸気と窒素ガスとの反応生成物であるAl-Cr-N系複合硬質皮膜を基板上に形成させることを特徴とするイオンプレーティングによる耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法。

(3) 真空チャンバー内に配置されたAlとCrのターゲットにスパッタリング又はアーク放電を用いてAlとCrの混合蒸気を発生させ、同時に窒素ガスを真空チャンバー内に導入して、前記混合蒸気と窒素ガスとの反応生成物であるAl-Cr-N系複合硬質皮膜を基板上に形成させることを特徴とするイオンプレーティングによる耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法。

(4) ルツボ内の金属又はターゲットが、Al 25～75原子%、Cr 75～25原子%からなるものであることを特徴とする(2)項又は(3)項に記載のイオンプレーティングによる耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法。

【0005】 上記において、イオンプレーティングでの金属の蒸発方法には、電子銃による方法、ホローカソードによる方法、スパッタリングによる方法、アーク放電による方法等が挙げられるが、本発明の実施にはいずれの方法も採用可能である。すなわち、何らかの方法で真空中でAl及びCrを蒸発させ、同時に窒素を導入し、プラズマを発生させて反応生成物を基板上に成膜形成すればよいのである。電子銃による場合、Al、Crの蒸発源(ルツボ)は、二つ必要であるが、適当な組成比のAlCr合金あるいはAl粒とCr粒の混合物を用いれば一つで構わない。蒸発源が二つの場合は、それぞれの電子銃の出力を調節してAl及びCrの各蒸発量を制御することができる。蒸発源が一つの場合は、目的とするAlとCrの組成比に適したAlCr合金あるいはAl粒とCr粒の混合物を用いる。スパッタリング法、アーク放電法を採用する場合は、AlとCrの2つのターゲ

ットを用いてもよいし、目的とする皮膜の、Al/Cr組成比のターゲットなら1つで簡単に成膜が可能である。真空チャンパー内におけるルツボ内の金属又はターゲットに、Al 25~75原子%、Cr 75~25原子%からなるものを使用することは、基板上に非常に優れた耐高温酸化特性を有する皮膜を形成可能となるために好ましい。

【0006】本発明により形成される皮膜の特徴は、従来のTi-Al-N系膜では800℃までの使用が限界であったものが、本発明に係るAl-Cr-N系膜は1000℃以上での使用も可能なことである。なお、Al-Cr-N系皮膜中のAl/Cr原子比は、0.1~2.0であることが、特に優れた耐高温酸化特性を示すため好ましい。

【0007】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施の形態を実施例によって説明する。

【0008】

【実施例】

実施例1：図6に概略構成図を示すイオンプレーティング装置を用いて、活性化反応性蒸着法(ARE法)により、Al-Cr-N系皮膜の形成を行った。図中、1は真空チャンパー、2はルツボ、2aは電子銃、3は基板、4はプローブ(イオン化促進用補助電極)、5は反応ガス供給自動調整弁、6はヒータ、7は発光分光装置、8は質量分析装置、9は電子銃電源、10はプラズマ制御装置、11はフィラメント電源、12はフィラメントである。AlCr合金をルツボに入れ、反応ガスとして窒素を導入し、EBエミッション電流180mA、処理圧 $1.3 \times 10^{-4}$  Torr、プローブ電圧90V、バイアス電圧-50V、フィラメント電流22A、基板温度350℃で、30分間保持し、活性化反応性蒸着法(ARE法)にてSKH51基板上に成膜した。その結果、SKH51基板上に、900℃で1時間酸化雰囲気中でも耐え得るAl-Cr-N複合皮膜が形成された。実験のためルツボ内の蒸発源として用いた蒸着合金は、6種のAlCr合金であって、その内のCr含有率は、5原子%、10原子%、20原子%、25原子%、50原子%及び75原子%のものであった。その結果、いずれのCr含有率のものにおいても成膜が可能であった。なお、蒸発合金としてAlのみを用いた場合と、Crのみを用いた場合の成膜も行った。上記実験において蒸発源のAlとCrの組成比を変化させた場合に得られた各種皮膜のX線回折パターンの変化を図1に示す。図中、(a)は蒸発源がAlからなるもの、(b)はAl 75原子%、Cr 25原子%からなるもの、(c)はAl 50原子%、Cr 50原子%からなるもの、(d)はAl 25原子%、Cr 75原子%、からなるもの、及び(e)はCrからなるものを示す。図1から、いずれの組成についても成膜が可能であるが、

(b) Al 75原子%、Cr 25原子%を境界として、結晶構造が変化することが解る。得られた皮膜の耐高温酸化特性は、6種の皮膜はいずれも900℃の高温下で酸化されず、特にAl 50原子%Cr 50原子%の合金組成の蒸発源を用いて得られた皮膜は1000℃でも酸化されなかった。以上のことからAl-Cr-N系膜は、従来のTi-Al-N系膜(耐高温酸化特性800℃以下)と比較すると、耐高温酸化特性が200℃程度向上することが明らかとなった。

【0009】図2に、前記蒸発源としてAl 50原子%Cr 50原子%合金を用いて作成した皮膜のオージェ分析による組成分布を示す。その結果から、Al、Cr及び窒素はかなり歪に分布しているものの、AlとCrの窒化物を形成していることが解る。得られたAl-Cr-N系膜の厚さは、表面あらさ計で皮膜の段差を測定したところ、約1.2μmであった。表面からスパッタすると図2のように約400分で基板の組成である鉄が現れることにより、スパッタ時間400分は膜厚に換算して約1.2μmに相当する。また、得られた皮膜はHvで約2100(荷重10g)の硬度であって、ほぼTiNに近い値であった。この皮膜を1000℃で1時間酸化雰囲気中で保持後、急冷した後のオージェ分析の結果を図3に示す。図のようにスパッタ時間約450分が酸化層を含めた皮膜の厚さとなっている。酸化されている厚さは、酸素がスパッタ時間約150分で急激に減少することから、皮膜全体の約1/3と考えられるが、窒化された部分がまだ残っており、酸化が膜内だけで基板までには及んでいないことが解る。

【0010】実施例2：イオンプレーティングの一つであるスパッタリング法により、Al 50原子%Cr 50原子%をターゲットとしてAl-Cr-N系膜の成膜を試みたところ、ARE法での結果と同様に成膜が可能であった。得られた成膜はARE法で作成したものと同様に1000℃においても、酸化されないことが明らかとなった。スパッタリング法にて作成した皮膜のオージェによる組成分布を図4に示す。スパッタリング法で作成した皮膜のAl、Cr及び窒素は、ARE法で作成したものと対比すると均一に分布している。この皮膜を1000℃で30分間酸化雰囲気中で保持後、急冷した後のオージェ分析の結果を図5に示す。図5より、酸化は皮膜のほぼ表面のみで停止しており、ARE法による皮膜と同様に優れた耐高温酸化特性を有していることが解る。

【0011】

【発明の効果】上記のとおり、本発明によれば、

①. 産業界のあらゆる分野で高温酸化雰囲気中にさらされる金属部品、金属製品を酸化から保護することが可能となり、従来製造が困難で高価なセラミックス製品しか使用できなかった環境下でもその使用が可能となる。

②. 従来のイオンプレーティングによる耐高温酸化特性

に優れた複合硬質皮膜では、800℃が使用限界であったところ、1000℃前後にまで向上させることができるため、高温にさらされる工業製品の耐久性を飛躍的に向上させることができ、かつ産業上の適用分野を大幅に拡張することができる。

③. 新たな装置を用いなくても従来の装置で、本発明に係る耐高温酸化複合皮膜が、安価に形成できる。

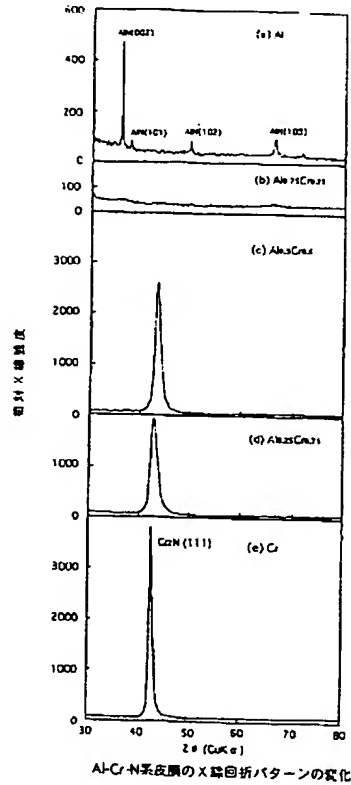
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で形成された皮膜のX線回折パターン図。

【図2】実施例1で蒸発源としてAl50原子%Cr50原子%合金を用いて作成したAl-Cr-N系耐高温酸化特性の優れた皮膜のオージェによる組成分布図。

【図3】実施例1でAl50原子%Cr50原子%合金を用いて作成したAl-Cr-N系耐高温酸化特性の優れた皮膜を1000℃で1時間酸化雰囲気中で保持後、急冷した皮膜、のオージェ分析による組成分布図。

【図1】



【図4】実施例2でスパッタリング法により、Al50原子%Cr50原子%をターゲットとして形成されたAl-Cr-N系皮膜のオージェによる組成分布図。

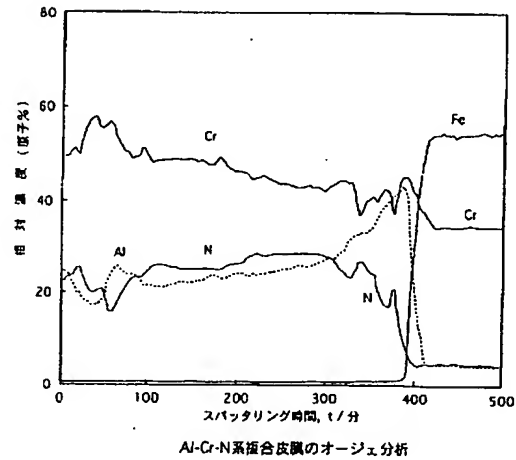
【図5】実施例2で形成されたAl-Cr-N系皮膜を1000℃で30分間酸化雰囲気中で保持後、急冷した皮膜、のオージェ分析による組成分布図。

【図6】本発明実施例1で用いたイオンプレーティング装置の概略構成図。

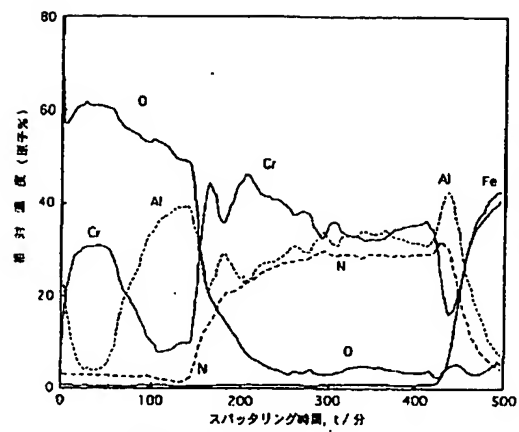
#### 【符号の説明】

- |                 |                       |
|-----------------|-----------------------|
| 10 1: 真空チャンバー,  | 2: ルツボ, 2a: 電子銃       |
| 3: 基板,          | 4: ブローブ (イオン化促進用補助電極) |
| 5: 反応ガス供給自動調整弁, | 6: ヒータ                |
| 7: 発光分光分析装置,    | 8: 質量分析装置             |
| 9: 電子銃電源,       | 10: プラズマ制御装置          |
| 11: フィラメント電源,   | 12: フィラメント            |

【図2】

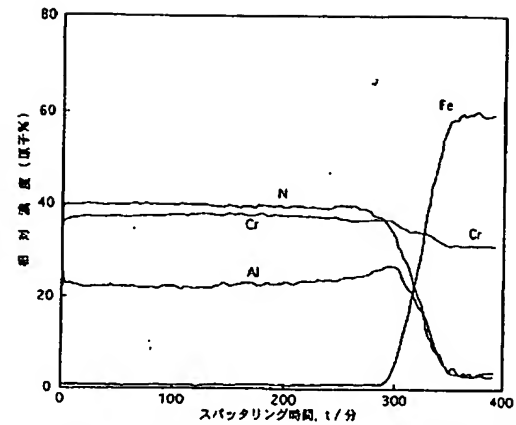


【図3】



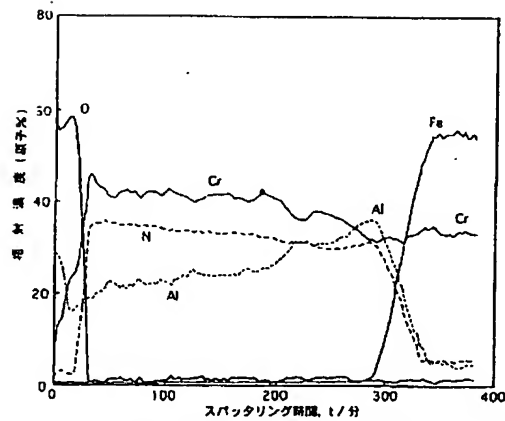
1000℃から急冷したAl-Cr-N系複合皮膜のオージェ分析

【図4】



AlCrをターゲットとしてスパッタリング法にて作製した皮膜のオージェ分析

【図5】



スパッタリング法にて作製した皮膜を1000℃から急冷したオージェ分析

【図6】

